

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **06-182918**

(43)Date of publication of application : **05.07.1994**

(51)Int.Cl.

B32B 5/32

B32B 27/32

H01M 6/02

(21)Application number : **04-338954**

(71)Applicant : **mitsubishi kasei corp**

(22)Date of filing : **18.12.1992**

(72)Inventor : **SUGIURA KATSUHIKO
SHIMIZU AKIYUKI**

(54) POLYETHYLENE LAMINATED PORPOUS FILM AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a separator for a cell which is excellent in safety with a porous film by providing the porous film which is excellent in a blocking property at low temperature and keeps a film form to high temperature.

CONSTITUTION: After kneading by melting an ultra-high-molecular-weight polyethylene of at least 500,000 in viscosity-average molecular weight (Mv) and a plasticizer, the product is molded in a film or sheet state. The plasticizer is removed thereafter, and a polyethylene porous film which is made porous is obtained. A stretched porous film which is stretched at least 1.3 times at least uniaxially at a melting point of the polyethylene or lower is laminated on a non-stretched polyethylene porous film to make a polyethylene laminated porous film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

POLYETHYLENE LAMINATED PORPOUS FILM AND ITS MANUFACTURE

Bibliographic data

Patent number: JP6182918

Publication date: 1994-07-05

Inventor: SUGIURA KATSUHIKO; others: 01

Applicant: MITSUBISHI KASEI CORP

Classification:

- international: B32B5/32; B32B27/32; H01M6/02

- european:

Application number: JP19920338954 19921218

Priority number(s):

Abstract of JP6182918

PURPOSE:To obtain a separator for a cell which is excellent in safety with a porous film by providing the porous film which is excellent in a blocking property at low temperature and keeps a film form to high temperature.

CONSTITUTION:After kneading by melting an ultra-high-molecular-weight polyethylene of at least 500,000 in viscosity-average molecular weight (Mv) and a plasticizer, the product is molded in a film or sheet state. The plasticizer is removed thereafter, and a polyethylene porous film which is made porous is obtained. A stretched porous film which is stretched at least 1.3 times at least uniaxially at a melting point of the polyethylene or lower is laminated on a non-stretched polyethylene porous film to make a polyethylene laminated porous film.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-182918

(43)公開日 平成6年(1994)7月5日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 5/32		7016-4F		
27/32				
H 0 1 M 6/02				

審査請求 未請求 請求項の数5(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-338954

(22)出願日 平成4年(1992)12月18日

(71)出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 杉浦 克彦

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(72)発明者 清水 映侑

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54)【発明の名称】 ポリエチレン積層多孔膜およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 低温閉塞性に優れ、しかも高温まで膜形状を保持した多孔膜を提供し、この膜により安全性に優れた電池用セパレーターを得ることを目的とする。

【構成】 粘度平均分子量(M_v)500,000以上の超高分子量ポリエチレンと可塑剤を熔融混練した後、フィルム又はシート状に成形し、その後可塑剤を除去して多孔化したポリエチレン多孔膜を得、該ポリエチレン多孔膜を該ポリエチレンの融点以下で少なくとも1軸方向に1.3倍以上延伸した延伸多孔膜と、未延伸のポリエチレン多孔膜とを積層してなるポリエチレン積層多孔膜。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粘度平均分子量(M_v)500,000以上の超高分子量ポリエチレンと可塑剤を熔融混練した後、フィルム又はシート状に成形し、その後可塑剤を除去して多孔化したポリエチレン多孔膜を得、該ポリエチレン多孔膜を該ポリエチレンの融点以下で少なくとも1軸方向に1.3倍以上延伸した延伸多孔膜と、未延伸のポリエチレン多孔膜とを積層してなるポリエチレン積層多孔膜。

【請求項2】 延伸多孔膜が175℃のオープン中で熱処理した時透気度が20秒/100cc未満となる多孔膜であり、未延伸のポリエチレン多孔膜が175℃のオープン中で熱処理したとき膜形状を維持し、透気度が3000秒/100cc以上となる膜であることを特徴とする請求項1に記載のポリエチレン積層多孔膜

【請求項3】 未延伸のポリエチレン多孔膜の膜厚がポリエチレン積層多孔膜の膜厚に対して50%以上であることを特徴とする請求項1に記載のポリエチレン積層多孔膜

【請求項4】 ポリエチレン積層多孔膜の膜厚は10～50μmで、透気度20～3000秒/100cc、空孔率20～80%、破断点強度が縦方向、横方向とも100Kg/cm²以上であって、該ポリエチレンの融点以上の温度で熱処理した時、透気度が3000秒/100cc以上であることを特徴とする請求項1に記載のポリエチレン積層多孔膜。

【請求項5】 粘度平均分子量(M_v)500,000以上の超高分子量ポリエチレンと可塑剤を熔融混練した後、フィルム又はシート状に成形し、その後可塑剤を除去して多孔化したポリエチレン多孔膜を得、該ポリエチレン多孔膜を該ポリエチレンの融点以下で少なくとも1軸方向に1.3倍以上延伸した延伸多孔膜と、未延伸のポリエチレン多孔膜とを、70℃以上かつ該ポリエチレンの融点以下の温度で2枚以上同時に熱処理すると共に、ラミネートすることを特徴とするポリエチレン積層多孔膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリエチレン多孔膜およびその製造方法に関する。詳しくは、気体、液体およびイオン透過性に優れ、高温での膜形状維持性が優れている電池セパレーター用膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 携帯用小型機器の発達にともない小型で高性能な電池が求められるようになってきた。リチウム電池は最も卑な金属であるリチウムを使うことにより発生起電圧が高く小型高性能電池用電極材として非常に有用である。しかし金属リチウムは反応性が高く取扱いを間違えると発熱事故を起こす場合もある。リチウム電池においても過去に発熱事故などの事例が発生しており発

熱の防止は重要課題である。

【0003】 リチウム電池のセパレーターには電池内部温度が上昇した時、孔が熱により自動的に閉塞する性質(自己閉塞性)と高温になっても膜形状を維持し電極を隔てておく性質(高温膜形状維持特性)が必要とされる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 リチウム電池のセパレーターに自己閉塞性が不足していると、短絡事故などで短時間に大電流が流れたとき、リチウム電池は内部抵抗で発生するジュール熱が停止されず内部温度が上昇し続けて発熱、電池破壊などの事故につながる恐れがある。また、高温での膜形状維持特性が不足していると発熱時にセパレーターが破損し、電池内部で短絡して電池の破壊につながる場合もある。

【0005】 ポリプロピレン製のリチウム電池用セパレーター膜は高温膜形状維持特性に優れているが、特にリチウム電池セパレーターとして使用する際、自己閉塞性を発現する温度が約175℃であり、リチウムの発火温度180℃と接近しておりコントロールが難しい。また、フィルムにおいては通常強度向上のために延伸を行うが、少なくとも1軸方向に1.3倍以上延伸した膜は高温膜形状維持特性が低く、ポリエチレン製では150～160℃で破断またはピンホールが発生して電池内部での短絡事故につながる可能性がある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 そこで発明者らはかかる問題点を解決すべく鋭意検討を行った結果、強度向上を図る一方、延伸したセパレーター膜の高温膜形状維持特性を補足するために、低温閉塞性と高温膜形状維持特性が高い未延伸セパレーター膜と高温膜形状維持特性は低下するが強度の高い延伸セパレーター膜をラミネートすることで、低温での自己閉塞性を保ちつつ高温膜形状維持特性を改良したセパレーター膜として好適なポリエチレン多孔膜を発明するに至った。

【0007】 本発明は、粘度平均分子量(M_v)500,000以上の超高分子量ポリエチレンと可塑剤を熔融混練した後、フィルム又はシート状に成形し、その後可塑剤を除去して多孔化したポリエチレン多孔膜を得、該ポリエチレン多孔膜を該ポリエチレンの融点以下で少なくとも1軸方向に1.3倍以上延伸した延伸多孔膜と、未延伸のポリエチレン多孔膜とを積層してなるポリエチレン積層多孔膜、および重ね合わせた膜を70℃以上かつ該ポリエチレンの融点以下の温度で2枚以上同時に熱処理すると共に、ラミネートすることを特徴とするポリエチレン積層多孔膜の製造方法に関する。

【0008】 以下本発明を詳細に説明する。本発明のポリエチレン積層多孔膜の全体厚みは、通常10～50μmでありそのうち未延伸品の厚み比率が好ましくは50%以上である。50μm以上の膜厚では電池容積内に占

(3)

3

めるセパレーターの割合が大きくなり電池容量低下を起こすなどの問題が生じ易く好ましくない。好ましい未延伸のポリエチレン多孔膜の厚さは $10 \sim 48 \mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $15 \sim 30 \mu\text{m}$ である。ポリエチレン積層多孔膜が $10 \mu\text{m}$ より薄いと絶対強度が小さく、製膜時の破断などが発生しやすく好ましくない。延伸ポリエチレン多孔膜（延伸多孔膜）は融点以下で少なくとも1軸方向に1.3倍以上延伸した膜であり、膜厚は $2 \sim 25 \mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $5 \sim 10 \mu\text{m}$ である。 $2 \mu\text{m}$ より薄い延伸多孔膜は連続成形性や延伸性、ハンドリング性に問題があり、 $25 \mu\text{m}$ より厚い延伸多孔膜を使用するとラミネート品の高温膜形状維持特性が悪化する。さらに全体の膜厚に対する未延伸のポリエチレン多孔膜の厚み比が50%未満になると延伸多孔膜の熔融破断応力に耐えられず延伸多孔膜の熱収縮にともなってピンホールの発生や破断する危険がある。

【0009】ポリエチレン積層多孔膜の透気度は $20 \sim 3000 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ であり好ましくは $200 \sim 1000 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ である。透気度が $20 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ 未満だと膜表面積に占める孔の割合（開孔率）が大きくなり膜の強度が低下する。 $3000 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ より大きいとイオンの透過抵抗が大きくなり電池セパレーターとして使用できなくなる。しかし該ポリエチレンの融点以上で熱処理することによって $3000 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ 以上となることから電池の熱暴走時にイオン電流を遮断することができ、電池が短絡事故などで発熱しても安全に電極反応を止めることが出来る。空孔率は $20 \sim 80\%$ である。空孔率が20%未満だと孔構造が緻密すぎてイオン透過に不都合を生じる。 80% より大きいと単体積中に占めるポリエチレンの量が小さくなりすぎ強度が低下して好ましくない。破断点強度は縦、横どちらの方向にも $100 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 以上が必要である。これ以下だと膜製造時や電池組立加工時などに破断しやすく作業性が悪くなる。

【0010】更に、ポリエチレン積層多孔膜を 175°C で熱処理した時、膜形状を維持し、かつ透気度を $300 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ 以上に保っていることが望ましい。本発明の未延伸のポリエチレン多孔膜（延伸多孔膜の原反でもある）を得るのに好ましい方法としては、特開昭60-198220号などに記載のあるように、超高分子量ポリエチレンと可塑剤からなる組成物を熔融押出してシートを得、ついて該シートから可塑剤を除去してして得られる多孔シートが供される。未延伸のポリエチレン多孔膜は 175°C のオープン中で熱処理したとき膜形状を維持し、透気度を $3000 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ 以上に保つ膜であることが望ましい。延伸多孔膜は 175°C のオープン中で熱処理した時、透気度が $20 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ 未満となる多孔膜であることが望ましい。

【0011】延伸多孔膜とする場合の延伸はMD方向の延伸には加熱ロール法、TD方向の延伸にはテンター法

4

等が利用でき、また同時2軸延伸法であるチューブラー法も有用である。未延伸のポリエチレン多孔膜と延伸多孔膜とは 70°C 以上の温度に加熱しつつラミネートして積層される。積層には加熱ロール法を用いるのが熱と圧力を同時に加えることができるので好ましい。このようにして得られた多孔膜の構造はフィブリルからなる網目状構造を有しているのが特徴である。

【0012】本発明の未延伸のポリエチレン多孔膜を製造するに使用されるポリエチレンは重量平均分子量（M_v）が500,000以上であるいわゆる超高分子量ポリエチレンが望ましく、特に粘度平均分子量が $1 \times 10^6 \sim 3.0 \times 10^6$ のものが好ましい。また該ポリエチレンを50%以上含み分子量 $5 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$ の他のポリオレフィン、無水マレイン酸等をグラフトした変性ポリオレフィンを含んだものを用いてもよい。

【0013】分子量が低すぎると可塑剤と均一混練することが困難で微細孔構造を有する多孔膜を得ることができない。また安定したシート成形が不可能となる。次に、超高分子量ポリエチレンに添加される可塑剤としては、ポリエチレンとの相溶性がよく、沸点が該ポリエチレンの熔融成形温度（ $\sim 250^\circ\text{C}$ ）以上でしかもシート成形中に蒸散が起こりにくい様、蒸気圧が低いことが必要条件であり、常温で固体のものが好ましい。さらに、製品の途中段階で得られるポリエチレンと可塑剤からなるシートの安定性、取扱の容易さを考慮すると具体的には流動パラフィン、固形パラフィン、ステアリルアルコール、セチルアルコール等が望ましい。特に常温で固体であるステアリルアルコールは取扱上も非常に有用である。

【0014】これら可塑剤と超高分子量ポリエチレンとは通常のミキサーで混合された後、一旦熔融混練により均一混練、ペレット化した後シート成形に供されるが、特にステアリルアルコールは細かい顆粒状の製品を使用することができ、粉末状である超高分子量ポリエチレンと機械的なブレンドをすることが容易でありこのまま押出機供給部に供給することにより安定した押出成形が可能である。さらに本組成に熱安定剤、酸化防止剤、着色剤などを添加しても構わない。

【0015】超高分子量ポリエチレンと可塑剤との混合の比率は重量比で超高分子量ポリエチレン/可塑剤=10/90～40/60であることが好ましく、特に好ましくは15/85～35/65の範囲である。ポリエチレンの比率が低すぎると、押出機における押出状態が不安定となり良好なシートを得ることが出来難く、またポリエチレンの比率が高過ぎると粘度が高くなりすぎ、ダイス部分での流れが不安定となり良好なシートを得ることが不可能となる。これら組成物を一旦熔融混練してペレット化したものはシート成形時に該ポリエチレンと可塑剤の分級を防止することができ成形安定性の向上につながる。

(4)

5

【0016】シートの成形はポリエチレンと可塑剤を溶融混練したペレットまたはポリエチレンと可塑剤を機械的にブレンドした混合物を押出機に供給し、次に均一な溶融状態とし、適宜選択されたダイスからシート状に押し出すことによって行う。通常Tダイ成形品シートの厚みは0.02~0.5mmであり、好ましくは0.03~0.08mmである。

【0017】次に行う可塑剤の除去は可塑剤の溶解度が高い、易揮発性溶剤による抽出法が望ましい。易揮発性溶剤としてはペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素系、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、三フッ化エタン等のハロゲン化炭化水素系、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系が挙げられ、全量可塑剤を除去し、その後乾燥により揮発性溶剤を除去することにより多孔性のシートを得る。この多孔性シートに残存する可塑剤含有率は1重量%未満にするのが好ましい。可塑剤の除去は除去効率をよくするため常温以上で行うのが望ましい。

【0018】このようにして得られた未延伸のポリエチレン多孔膜はそのままでもセパレーターとして使用することが可能であるが、さらに強度向上のため少なくとも1軸方向に1.3倍以上延伸した延伸多孔膜と高温膜形状維持特性を与えるための未延伸のポリエチレン多孔膜とをラミネートする。ラミネートは70℃以上の温度で両者を押圧し積層することによって行われるが、このラミネートを未延伸のポリエチレン多孔膜の寸法安定性向上のための熱処理と同時に行えば効率的である。工業的には熱と圧力を与えることが出来る加熱ロール法が望ましい。ラミネート、熱処理温度は高温の方が望ましいが、該ポリエチレンの融点以上になると孔が閉塞して透気度が大幅に上昇してセパレーターとして使用できなくなる。加熱ロール法の場合、130℃以下でラミネート（熱処理）を行うのが好ましく、更に好ましくは100℃~125℃である。70℃以下ではラミネート後の密着性が低く実用的でなく、ポリマーの融点以上では透気度が大きくなり過ぎてセパレーターとして使用できなくなる。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り下記の実施例に限定されるものではない。実施例における試験方法は次の通りである。

1. 透気度 (単位; sec./100cc) JIS P8117

2. 空孔率 (%) = 空孔容積 / 多孔膜容積 × 100 (%)

3. 破断強度 (単位; kg/cm²) JIS K6781

実施例1

粘度平均分子量 (M_v) 2 × 10⁶ のポリエチレンバウダー20重量部と粒状のステアリルアルコール80重量

6

部のドライブレンド物を押出機に供給して240℃で混練しながら連続的に幅550mm、ダイクリアランス0.4mmのTダイより押し出して厚さ0.04mmのシートAと0.14mmのシートBの2種類を得た。

【0020】これらのシートを60℃のイソプロピルアルコール浴でステアリルアルコールを抽出し、ポリエチレン製多孔膜A'、B'を得た。この膜の物性は下記のとおりであった。

【0021】

【表1】

シートA'	
(a) 膜厚	27 μm
(b) 透気度	52秒/100cc
(c) 空孔率	67%
(d) 破断点強度	190 kg/cm ² (縦方向) 120 kg/cm ² (横方向)

【0022】

【表2】

シートB'	
(a) 膜厚	94 μm
(b) 透気度	157秒/100cc
(c) 空孔率	65%
(d) 破断点強度	170 kg/cm ² (縦方向) 150 kg/cm ² (横方向)

何れの膜も熱風循環オープン中150℃で熱処理したものの透気度は測定不能(3000秒/100cc以上)であった。

【0023】さらにこれらの膜を175℃で熱処理しても膜形状は保持されたままだった。B'膜をMD方向に100℃で3.5倍、続いてTD方向に125℃で3.5倍延伸したB'延伸膜を作製した。この膜は160℃の熱風循環オープン中で破断した。シートA'とシートB'延伸膜を重ね合わせ125℃の加熱ロールで熱処理とラミネートを行った。ラミネート品の物性は以下のとおりであった。

【0024】

【表3】

厚み: 29 μm
透気度: 380秒/100cc
空孔率: 38%
破断点強度: 270 kg/cm ² (縦方向) (MD) 220 kg/cm ² (横方向) (TD)

実施例2

実施例1と同様にして厚み0.02mmシートCを成形、抽出して多孔化したシートC'を作製し、更にMD方向に1.3倍延伸したシートC'延伸膜を作製した。

何れの膜も熱風循環オープン中150℃で熱処理したものの透気度は測定不能(3000秒/100cc以上)であった。

【0025】さらにこれらの膜を175℃で熱処理して

(5)

7

も膜形状は保持されたままだった。シートC' 延伸膜を170℃の熱風循環オープン中で熱処理したところ、ピンホールが発生し、透気度は1秒/100cc未満であった。シートC' 延伸膜とシートA' を実施例1と同様に熱処理とラミネートを行った。ラミネート品の物性を以下に示した。

【0026】

【表4】

厚み: 31 μm

透気度: 250秒/100cc

空孔率: 30%

破断点強度: 210 kg/cm^2 (縦方向) (MD)190 kg/cm^2 (横方向) (TD)

実施例3

粘度平均分子量 2×10^6 のポリエチレンパウダー19

重量部、JIS K6758により測定したMFI 9

 $\text{g}/10$ 分、密度0.90 g/cm^3 のホモポリプロピ

レンパウダー1重量部と粒状のステアリルアルコール8

0重量部を実施例1と同様の方法で成形して厚み0.0

5mmのシートDを得た後、抽出して厚み0.04mm

のシートD' を作製した。何れの膜も熱風循環オープン

中150℃で熱処理したものの透気度は測定不能(30

00秒/100cc以上)であった。

【0027】さらにこれらの膜を175℃で熱処理して

も膜形状は保持されたままだった。さらに実施例1で得

たシートB' 延伸膜を中心にシートD' でサンドイッチ

したものを実施例1と同様にして熱処理とラミネートを

行った。ラミネート品の物性を以下に示した。

【0028】

【表5】

厚み: 35 μm

透気度: 1300秒/100cc

空孔率: 33%

破断点強度: 290 kg/cm^2 (縦方向) (MD)250 kg/cm^2 (横方向) (TD)

8

比較例1

粘度平均分子量 4.5×10^5 のポリエチレンを使用し

た以外実施例1と同様に行い膜を作成した。シートB'

に相当するシートE' は連続延伸性が悪く、安定して連

続シートE' 延伸膜を得ることは不可能だった。

【0029】比較例2

実施例1と同様にして厚み0.045mmのシートFを

抽出してシートF' を得た。また厚み0.060mmの

シートGを作製し実施例2のシートCと同様に抽出、延

伸してシートG' 延伸膜を得た。シートF' とシート

G' 延伸膜を重ね合わせ熱処理、ラミネートした。ラ

ミネート品の物性を以下に示した。

【0030】

【表6】

厚み: 48 μm

透気度: 730秒/100cc

空孔率: 35%

破断点強度: 300 kg/cm^2 (縦方向) (MD)220 kg/cm^2 (横方向) (TD)

ラミネート膜は165℃の熱風循環オープンで熱処理し

たところピンホールが発生した。全体の厚みは48 μm

であり、剥離して各層の厚みを測定したところシート

F' 側0.021mmシートG' 延伸膜側0.028m

mであった。

【0031】比較例3

実施例1のラミネートを140℃と68℃で行った。得

られた膜は140℃の場合、透気度が3000以上とな

り実用に供しえず、68℃の場合、ラミネートが出来な

かった。

【0032】

【発明の効果】本発明によれば低温閉塞性に優れ、しか

も高温まで膜形状を保持した多孔膜を提供することが出

来る。この膜により安全性に優れた電池用セパレーター

を供することが出来る。